

TARTU ÜLIKOOL

Loodus- ja tehnoloogiateaduskond

Füüsika Instituut

TIMO TOLMUSK

TiO_2 õhukeste kilede lasertöötlus ja spektroskoopilised uuringud

Bakalaureusetöö

Juhendaja: TÜ FI vanemteadur PhD Valter Kiisk

Tartu 2013

Sisukord

1	Sissejuhatus	3
1.1	Motivatsioon.....	3
1.2	Töö eesmärgid	4
2	Kirjanduse ülevaade	5
2.1	Laseri kasutamine optiliste materjalide töötlemisel	5
2.2	Puhta ja dopeeritud TiO ₂ omadused ja rakendused.....	6
2.3	Sool-geel meetod.....	7
3	Ekspérimentaalosa.....	9
3.1	Katseobjektide valmistamine	9
3.2	Optiliste mõõtmiste aparatuur	11
3.2.1	Kile paksuse optiline mõõtmine	11
3.2.2	Mikrospektromeetrilised mõõtmised.....	11
3.2.3	Luminestsentsmõõtmised spektrofotomeetriga	12
3.2.4	Pidevatoimelise UV laseriga kiiritamine.....	12
3.2.5	Impulsslaseriga kiiritamine	13
4	Mõõtmistulemused ja analüüs	14
4.1	Esmase optiline karakteriseerimine	14
4.1.1	Spektrofotomeetrilised mõõtmised	14
4.1.2	Raman-mõõtmised	14
4.1.3	Spektrofotomeetrilised mõõtmised	15
4.2	Pideva laseriga töötlemine	16
4.3	Impulsslaseriga töötlemine.....	17
	Kokkuvõte	19
	Summary	20
	Viited.....	21
	Tänuavaldused.....	23

1 Sissejuhatus

1.1 Motivatsioon

Laseri poolt genereeritud stimuleeritud kiirgus on laialdaselt rakendust leidnud oma iseäralike omaduste tõttu. Esiteks, võrreldes spontaanse kiirgusega, omab laser ruumilist koherentsust, mistõttu on see hästi suunatav ja hea fokusseeritavusega. Samuti on laser suure spektraalse energiatihedusega. Impulsslaseri puhul on võimalik saavutada ka kõrgeid hetkvõimsusi, isegi kuni 10^{21} W/cm^2 , millest piisaks tuumareaktsiooni alustamiseks [1]. Need spetsiifilised omadused võimaldavad laserit kasutada ka materjalide töötlemiseks ja nende omaduste muutmiseks. Näiteks kasutatakse laserit materjalide mehaaniliseks töötlemiseks, sealhulgas (mikro)lõikamine, aukude tegemine, keevitamine [2].

Lasertöötlusega kaasneb ka materjali struktuuri muutumine. Sellest tulenevalt muutuvad ka optilised parameetrid. Seepärast on lasertöötlust võimalik rakendada ka optiliste materjalide vallas. Kõige levinumaks on selle kasutamine optilistes (Blue-ray, DVD ja CD) salvestusseadmetes. CD-R, DVD-R ja BD-R puhul lõõmutatakse lokaalselt orgaanilist värvi, mis katab metalli pinna, mille tulemusena see sulab või laguneb ning vastavas kohas värvi peegeldusvõime muutub. Korduvkirjutatavates salvestusmeediates on lasertöötlus peenem. CD puhul kasutatakse laserit lainepikkusel 780 nm, DVD-l 650 nm ning Blue-ray puhul 405 nm [3]. Lasertöötluse võib efektiivsemaks muuta UV laseri kasutusele võtmine, kuna lokaalselt parema fokuseeritavuse tõttu oleks võimalik salvestada suuremas mahus andmeid ning UV piirkonnas eksisteerib enamus materjalidel parem neeldumine. Samas esinevad orgaanikapõhistel salvestusmeediatel probleemid säilivusega, näiteks CD-R kestvus jääb vahemikku 7-15 aastat [4].

Lasertöötlusega kaasneb ka materjali kvaliteedi parandamine, sh (orgaanilistest) jääkainetest vabanemine, kristalliseerumine jne. Materjali struktuuri paranemisega võib kaasneda ka luminesentsomaduste paranemine. Seepärast on laseri kasutamine rakendust leidnud luminesceeruvate materjalide töötlemisel, mida kasutatakse luminofoorides ehk valguse konverteeriates. Nende materjalide üheks lihtsaks ning ökonoomseks valmistamisvõimaluseks on sool-geel meetod, kus põhiaine dopeeritakse aktivaatorlisandiga. Samas kaasnevad sool-geel meetodiga orgaanilised jäägid, mille eraldamiseks on vajalik sooritada termiline töötlus, näiteks laseriga.

Luminesceeruva materjali põhiaine võiks eelistatult olla tugevalt neelav UV piirkonnas, olema läbipaistev nähtavas piirkonnas (st olema laia keelutsooniga), kuna seeläbi oleks võimalik seda lokaalselt väiksemas alas töödelda ning sisse viia nähtavas piirkonnas luminesceeruvaid lisandeid. Nendele kriteeriumitele vastavad mõned metalli oksiidid, milleks on nt TiO_2 ja ZnO .

Luminestseeruvateks lisanditeks sobivad seevastu haruldased muldmetallid, mis kiirgavad konkreetsel lainepikkusel, kvantsaagis on suur ning puudub fotolagunemise efekt. Samas luminestsentskiirgust on võimalik kasutada indikaatorina aine faasi muutuste määramiseks. Näiteks on jälgitud $\text{TiO}_2\text{:Sm}^{3+}$ faasi muutusi, mis on esile kutsutud kuumtöötlusega ahjus $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ juures [5].

1.2 Töö eesmärgid

Füüsika Instituudi Laserspektroskoopia laboris on uuringuid eelnevalt teostatud juba metallioksiididega (ZrO_2 , TiO_2 jms), mis on dopeeritud haruldaste muldmetallidega (Sm^{3+} , Eu^{3+}). Nende valmistamisviisideks on kasutatud valdavalt aatomkihtsadestust või sool-geel meetodit.

Selles töös jätkatakse laboris tehtut, kuid uues suunas, milleks on lasertöötlus. Motivatsioonis toodud põhjustel keskendutakse konkreetsele materjalile, milleks on Sm^{3+} -iga dopeeritud TiO_2 , mis on sool-geel meetodit kasutades kantud klaasalusele õhukese kilena. Algselt püstitati järgnevad eesmärgid:

- Aparatuuri koostamine õhukeste kilede laserlõõmutamiseks mikroskoopilise ruumilise lahutusega.
- Võrrelda lasertöötluste efekti ahjus lõõmutamisega.
- Lasertöötlustega saavutada piisav kontrollitavus (sh faasimuutus, luminestsentsi paranemine), mis võimaldaks disainida mikrostruktuure.
- Võrrelda omavahel pideva ja impulsslaseri toimet, kuna viimane peaks vältima lisandite välja difundeerumist töötluspiirkonnast.
- Võrrelda UV (266 nm) ja nähtava piirkonna lasertöötlust, kuna sageli on nende puhul tegemist erinevate füüsikaliste protsessidega.
- Uurida erinevaid lasertöötlust kajastavaid signaale (peamiselt Raman ja lisandi luminestsentsi).

Kõiki eesmäärke ei saavutatud, kuna esinesid mõned tehnilised raskused. Esimeseks probleemiks kujunes laserkuumutusega kaasnevad mehaanilised pinged õhukestes kildes, mistõttu nad võisid suuremate võimsuste puhul praguneda ning alusklaasilt eralduda. Samas impulsslaseriga töötluste muutis raskemaks veel selle ebastabiilsus (sh fokuseeritavus, kiirekuju ning võimsus). Eksperimendi ning materjalide prepareerimise ajamahukuse tõttu polnud katseid võimalik korrata uute proovidega.

2 Kirjanduse ülevaade

2.1 Laseri kasutamine optiliste materjalide töötlemisel

Optilised materjalid prepareeritakse sageli õhukeste kiledena mõnesugustele alustele, mis on rakendust leidnud lainejuhtides, fotoonikas, päikesepatareides, optoelektronikas jms. Seda tüüpi materjalide struktuuri parandamiseks (nt defektide kõrvaldamine, sisepingete vähendamine) ja sellest tulenevate rakenduslikult oluliste karakteristikute edendamiseks kasutatakse kuumtöötlemist ehk lõõmutamist.

Õhukeste kilede lõõmutamine ahjus omab teatavaid piiranguid, näiteks on võimatu selektiivselt töödelda väikest piirkonda ilma kuumutuskahjustusi tekitamata piirnevatele aladele. Eksisteerib ka materjale, mis vajaksid töötlemiseks kõrgemaid temperatuure kui tüüpilise ahjuga on saavutatav. Sellistel olukordadel on mõeldav lasertöötlemise kasutamine. Selle peamised eelised ahjus lõõmutatud kilede ees on ruumiliselt selektiivne toime, impulsslõõmutuse võimalus ning lokaalseks lõõmutamiseks pole vaja maske [6]. Samas leidub negatiivseid aspekte, näiteks pole võimalik täpselt ja ainst sõltumatult kontrollida temperatuuri, suurema ala töötlemine nõuab tülikat skaneerimist ning lokaalse kuumutamise tõttu tekivad mehaanilised pinged [7].

Harilikult on laserlõõmutusefekt valdavalt termiline, seda eriti juhul, kui laser neeldub aines tugevasti, näiteks kui on tegemist ultravioletses või infrapunases piirkonnas laseriga. Aga erijuhtudel on võimalik ka mittetermilist päritolu fotoindutseeritud efekt, mille puhul fotoergastatud laengukandjate tekitamine võib viia struktuursetele muutustele ilma, et oleks vaja kõrgeid temperatuure [8]. Termilise efekti praktiliseks kasutamise näiteks optiliste materjalide vallas on optiline salvestusmeedia (Blue-ray, DVD ja CD), kus kasutatakse laserit erinevate töötlemisviiside jaoks. Eelnevalt sai mainitud, kuidas CD-R puhul lõõmutatakse metallkihil asetsevat värvainet lokaalselt sulamiseni, mille tõttu see paisub vabasse ruumi ning jahtudes jääb sinna õhem kiht [9]. CD-RW puhul on kirjutatav kiht valmistatud hõbeda, indiumi, antimoni ja telluuri sulamist. Laseriga lõõmutatakse seda lokaalselt 500-700 °C-ni, mille tõttu sulami polükristalliline faas sulab ning jahtudes muutub amorfseks [9]. Faasi muutustega kaasneb ka peegeldusomaduste muutus, nimelt peegeldab kristalne faas palju enam valgust kui amorfne. Info kustutamiseks lõõmutatakse laseriga CD-RW amorfset faasi kuni 200 °C, mille läbi taastub esialgne polükristalliline faas.

Peale peegeldusomaduste on laserit võimalik kasutada ka luminesentskiirguse parandamiseks luminesceeruvate materjalide faasi muutmise ning orgaanika väljapõletamise käigus. Luminesentsiks nimetatakse kiirgust, mis ületab soojusliku kiirguse ning tekib aine mittesoojusliku (nt optilise) ergastamise teel [10]. Luminesentskiirguse kasutamine omab mitmeid rakendusi tänapäeva tehnoloogias. Fokusseeritud lasertöötlemisega saab muuta optiliste kilematerjali-

de struktuuri ning kutsuda esile luminescentskiirguse lokaalseid muutusi suurema kiirusega ning väiksema riskiga materjali saastamiseks [11]. Näiteks on pakutud CO₂ lasertöötlust SiO₂: Eu³⁺ lainejuhtides, mis on prepareeritud sool-geel meetodil [12].

Lasertöötluste tulemus võib sõltuda oluliselt sellest, kas laserkiir on ajas pidev või koosneb impulssidest. Kuigi impulsslaseri võimsuse kontrollimine on keerukam, saab difusioon aines lühikese lõõmutamise vältel toimuda vaid väga väikeses piirkonnas, mistõttu erinevate faaside segunemise või lisandite eraldumise tõenäosus väheneb [13]. Samuti on võimalik saavutada sama keskmise võimsuse juures kõrgemaid hetkvõimsusi.

Impulsslaser töötlust on eelnevalt TiO₂ õhukestele kiledele juba rakendatud. Näiteks täheldati anataasi faasi tekkimist impulsslaseriga, kiiritades 100 impulsi, mille energiatihedus on 37 mJ/cm² ning lainepikkus 248 nm, 0,5 cm²-st ala [14]. Edasi kiiritamisel alates 500 impulsi kuni 800 impulsi täheldati veel rutiili faasi tekkimist. Samuti on impulsslaseriga (energiatihedusega 294 J/cm² ning lainepikkusega 1,064 μm) kiiritatud Ti₂O ja TiO segu ning saavutatud TiO₂ rutiili faasi formeerumine [15]. Impulsslaseriga töödeldes on uuritud veel töötlemise tulemuste sõltuvust impulsside pikkusest infrapunases alas ning täheldatud, et üle 220 ps-lise impulssidega kiiritades domineerib enamasti termiline kahjustus [16].

Seevastu pidevlaseringa pole nii laialdaselt TiO₂-le töötlust rakendatud. Põhiliselt on sooritatud seda CO₂ laseriga tugevas infrapunases alas. Samas hiljuti on sooritatud lainepikkusel 244 nm pidevlasertöötlust mesopoorsele amorfsele TiO₂ õhukele kilele [17]. Fokuseeritud laser (diameetiga 10 μm), mis skanneeris kiirusel 2 cm·s⁻¹ ning kiiritustihedusega 97 kW/cm², kutsus esile anataasi faasi tekkimise. Kiiritustiheduse suurendamisel 129 kW/cm²-ni täheldati rutiili faasi joonte tekkimist ning nende täielikku domineerimist, mis on võimalik siis, kui töödeldud alas oli temperatuur kõrgem kui 800 °C.

Selle töö uudsus võrreldes eelnevates töödes kirjeldatud lasertöötlustega seisneb eelkõige luminesceeruva lisandiga dopeeritud TiO₂ materjalide kasutamises, materjali valmistamise viisis ning eksperimendi geomeetrias.

2.2 Puhta ja dopeeritud TiO₂ omadused ja rakendused

TiO₂ on tuntud ja huvitavate omadustega pooljuhtmaterjal, millel esineb kolm kristallilist faasi: rutiil, anataas ja brokiit. Nendest levinuimad on anataas ja rutiil. Naturaalsel kujul esineb TiO₂ valdavalt rutiilina, kuid üsna lihtne on spetsiaalsetel valmistustingimustel saada metastabiilset anataasi faasi [18]. Samas brokiidi saamine on üldiselt haruldane, võimalik näiteks lisandite kasutamisel. Eksisteerib TiO₂ rakendusi (nt valge pigment), mis ei sõltu aine faasist.

TiO₂ anataas faasi keelutsooni laius on 3,2 eV (rutiilil 3 eV), seega kui ergastada seda piisavalt ultravioletse valgusallikaga, mille energia ületab keelutsooni laiust, siis suudetakse elektrone viia valentstsoonist juhtivustsooni [14]. TiO₂ ja eriti selle anataasi faasi korral on tekkivad elektronauk-paarid keemiliselt väga aktiivsed, tingides fotokatalüütilisi, pinna isepuhastumise, antibakteriaalsuse jms omadusi [14].

Laia keelutsooni tõttu on materjal optiliselt hästi läbipaistev ja teda on võimalik aktiveerida erinevate lüminestsentsilisanditega. Tuntud rühm optilisi lisandeid on haruldased muldmetallid, mis paistavad silma võrdlemisi hästi determineeritud neeldumis- ja kiirgusjoonte lainepikkuste poolest. TiO₂ kristallvõre võnkumised on võrdlemisi väikeste sagedustega (650 cm⁻¹), mis on üks oluline tingimus efektiivse kiirguse saamiseks haruldase muldmetalli lisandist [19].

Haruldased muldmetallid on jagatud kahte rühma, lantanoidid ja aktinoidid. Rakenduslikus mastaabis pakuvad enim huvi lantanoidid, mis asuvad perioodilisuse tabelis kuuendas perioodis alates La-st kuni Yb-ni. Lantanoidid on tugevad paramagneetikud, mistõttu nende sooli kasutatakse küllaltki ulatuslikult ülijuhtides, püsिमagnetites, magnetilistes jahutustes jne [20]. Samuti on nad rakendust leidnud optilistes seadmetes. Nimelt nende elementide sisemine 4f elektronkiht on osaliselt täidetud elektronidega, mis jäävad aatomis kõrgelt lokaliseerituks isegi siis, kui nad asetatud mingisse tahkisesse, mis tagab aatomi karaktersete tunnuste samaks jäämise.

Käesolevas töös kasutame Sm³⁺-i, mis on üheks populaarseks seda tüüpi lüminestsentsilisandiks TiO₂-s, sest see on võrdlemisi suure efektiivsusega ergastatav peremeeskeskkonna vahendusel. Sm³⁺ lisandile on välja pakutud ka rakendust telekommunikatsiooni seadmetes 1,2 µm lainelas [21].

TiO₂ omab oma kõrge murdumisnäitaja tõttu potentsiaalset rakendust footonstruktuurides ja lainejuhtides. On demonstreeritud, et TiO₂ ja SiO₂ segamisel sobivas vahekorras on võimalik saada timmitava murdumisnäitajaga materjale, mis Er³⁺-iga dopeerituna leiaksid rakendust optiliste võimenditena telekommunikatsiooni seadmetes [21].

2.3 Sool-geel meetod

Metalloksiidi õhukeste kilede valmistamiseks on välja töötatud mitmeid võimalusi. Näiteks erinevad sadestusmeetodid vaakumis (keemiline aurustamine, elektronkiir-aurustamine, lasersadestus), vedelikupõhine sadestus, sool-geel meetod (vurrkatmine, pihustus-pürolüüs jt) jpm. Valmistamise meetodi valik sõltub paljudest faktoritest, sealhulgas materjali tüüp ja toote hind. Nii elektroonika, optika kui ka optoelektronika seadmetes peab õhuke kile olema homogeenne, tihe ja omama siledat pinda. Samas leidub erandeid, näiteks katalüüsis osutub vajalikuks materjali poorsus

või nanostruktuurilisus. Metallioksiide (sh TiO_2) valmistamiseks õhukeste kiledena kasutatakse kõige sagedamini mitmeid vaakumsadestus tehnoloogiaid, nii füüsikalisi (sh elektronkiir- ja pulsslasersadestus) kui ka keemilisi (sh aatomikihtsadestus). Selles protsessis sadestatakse vaakumis molekulid kihiti üksteise peale aluspinnale. Aluspinnaks võib olla näiteks klaas või kvarts. Vaakumsadestusega on võimalik saada kõrgkvaliteetseid õhuke si kilesid, millede paksust on võimalik küllaltki täpselt kontrollida [6]. Kuid samas leidub selle valmistamisprotsessi käigus ka negatiivseid aspekte. Kaubanduslikus võtmes ei ole nii kõrgkvaliteediliste kilede valmistamine turunduslikult kasulik. Nimelt vaakumsadestus nõuab kõrgetasemelist tehnoloogiat ning selle tootmiskulud on küllaltki kõrged, samuti suurema ala katmine on limiteeritud [6]. Teatud rakendusteks on seepärast mõtet kasutada sool-geel meetodit, mis täidab need kriteeriumid.

Käesolevas töös kasutamegi kilede prepareerimiseks just seda meetodit. Sool-geel meetod võimaldab valmistada materjale kiledena, fiibritena ning pulbritena, mis on küllaltki homogeensed, kuna segunemine toimub molekulaarsel tasemel. Selle protsessi käigus toimub sooliden a tuntud ainete transformatsioon geelideks ehk tardeiks ehk struktureerunud soolideks. Sooli all mõistetakse kolloidosaeste, mille mõõtmel jäävad mõnest nanomeetrist mikromeetriteni, stabiilset suspensiooni vedelikes. Geelina on defineeritud poorsed kolmedimensionaalselt struktureerunud soolid, mille karakteristikuks erinevalt soolist on elastsus, mis on põhjustatud kolloidosaeste vahelistest sidemetest [22]. Nende sidemete poolt moodustunud kolloidne osakeste võrgustik ei lase geelides toimuda konveksiooni, mis tuleneb termodünaamilisest tasakaalust [22]. Samas eksisteerib osakeste vaba Browni liikumine [22].

Sool-geeli saab jagada kaheks klassiks, sõltuvalt sellest kas lähteaineks on orgaaniline ühend (metalli alkoksiid) või anorgaanilise soola vesilahus. Käesolevas töös kasutame alkoksiide, mille keemiline üldvalem on $\text{M}(\text{OR})_n$, kus M on metallaatom ja R on orgaaniline asendaja alkoksürühmas $-\text{OR}$ [6]. Seevastu tööstuslikku TiO_2 valmistatakse enamasti TiCl_4 sooladest, mille käigus eraldub gaasiline HCl, mis on tervisele ohtlik. Samas õhukese geelkile valmistamiseks soola baasil laboritingimustes tuleb rohkem vaeva näha, kuna hilisemal töötlusel on aine sisse jäävast kloorist palju raskem lahti saada kui süsinikust.

Eksisteerib kaks põhilist tehnikat soolide sadestamiseks kilena: sukelduspindamine (*dip-coating*) ja vurrkatmine (*spin-coating*). Sukelduspindamises kastetakse substraat mingi perioodi tagant korduvalt lahusesse. Protsessi vältel „kleepub“ sool-geel alusele pindpidevusejõu ning kohesiooni tõttu. Kilede paksus on lineaarses sõltuvuses sukelduskordadest [21]. Teine tehnika on vurrkatmine, mida kasutatakse ka antud uurimistöös. Selle käigus tilgutame lahust alusele, mis pöörleb suurtel

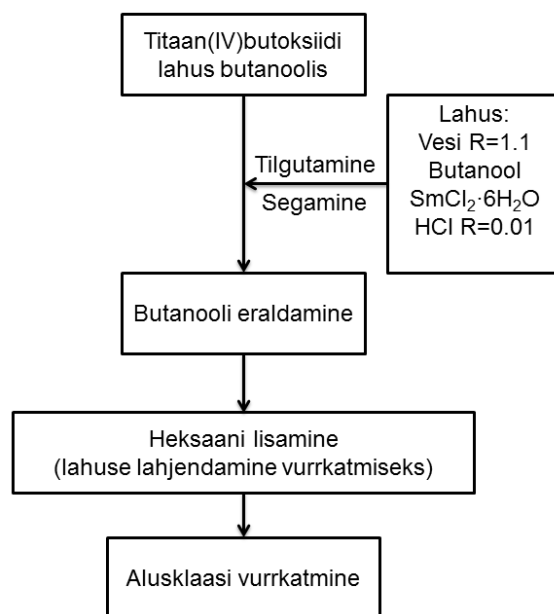
kiirustel (mõni tuhat p/min). Seetõttu määratakse peale langev tilk kesktõukejõuga üle aluse laiali. Alust on võimalik kihiti katta, korrates protsessi.

Sool-geel meetodi põhiline puudus seisneb selles, et saadavad materjalid on suuresti poorsed, amorfseid ja sisaldavad rohkesti orgaanilisi jääke. Nende puuduste kõrvaldamine vajab harilikult hoolikat termilist järeltöötlust. Paljudel juhtudel oleks nõutav materjali tihendamine ja orgaaniliste jääkide kõrvaldamine selliselt, et samas ei toimuks kristalliseerumist, mis hajutamise tõttu vähendab optilise materjali läbipaistvust.

3 Eksperimentaalosa

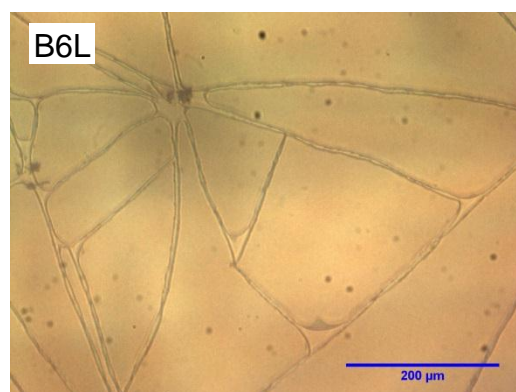
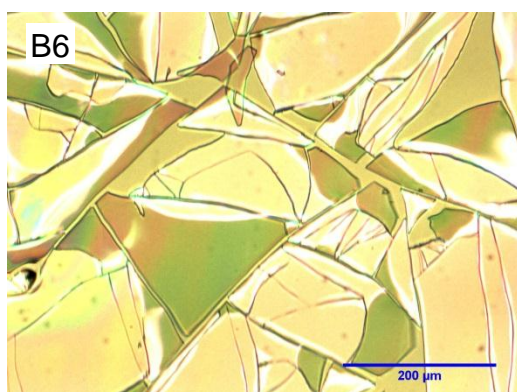
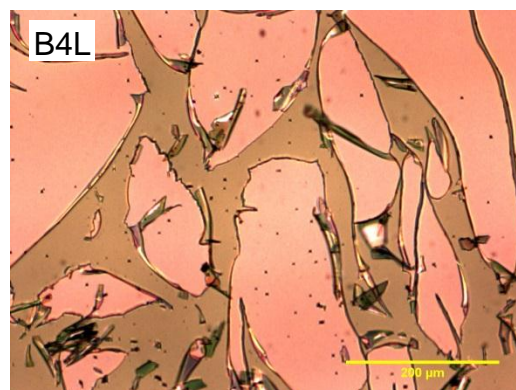
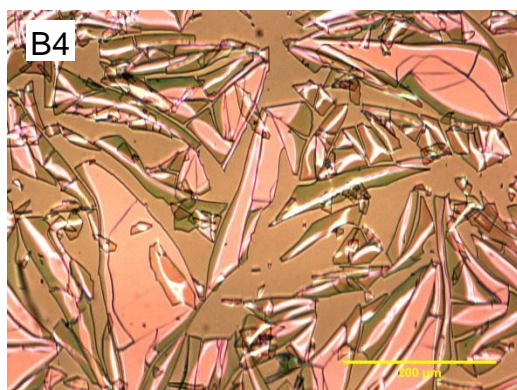
3.1 Katseobjektide valmistamine

Eeltoodud põhjustel valmistati katseobjektid metalli alkoksiidi põhisel sool-geel meetodil, mida kirjeldab joonis 1. Kokku prepareeriti sool-geel meetodil 20 kilet, mis on välja toodud järgnevas tabelis. Kilede spektroskoopiliste mõõtmiste seisukohalt oli tähtis, et kiled oleksid võrdlemisi paksud. Seepärast valmistati kiled esialgu küllaltki viskoossest soolist (seeria A). Samas seda tüüpi sooliga valmistatud kiled pragunesid oluliselt ning tulid kergesti alusklaasi küljest lahti. Sellest tulenevalt valmistati teine seeria (B) kilesid vähem viskoossemast soolist, mida oli piisava paksuse saavutamiseks tarvilik katta mitme kihina. Mõningate objektide korral teostati peale igat katmist kuumutamine (T_K) 100°C juures. Viimaks osad objektid lõõmutati ahjus (T_L), kus kõigepealt lasti temperatuur tõusta 10 tunni jooksul 500 °C-ni ning hoiti seda 2 tundi, peale seda toimus naturaalne jahtumine. Kõikidest objektidest tehti ka pildid mikroskoobiga ning mõned neist on toodud näitena joonisel 2.



Joonis 1. $\text{TiO}_2\text{:Sm}^{3+}$ kilede valmistamine sool-geel meetodil.

Tähis	Pöörete arv (p/min)	Kihtide arv	T _K (°C)	T _L (°C)
A1	3000	1	-	-
A1L				500
A2	3500			-
A2L				500
A3	4000			-
A3L				500
A4	4500			-
A5	5000			-
A5L				500
B1	5000		-	-
B1L				500
B2		2		-
B2L				500
B3		3		-
B3L				500
B4		2	100	-
B4L				500
B5L		3	500	
B6		6	-	-
B6L				500



Joonis 2. Sool-geel meetodil valmistatud kiled. Piltidel on 200 μm-ne mõõtskala.

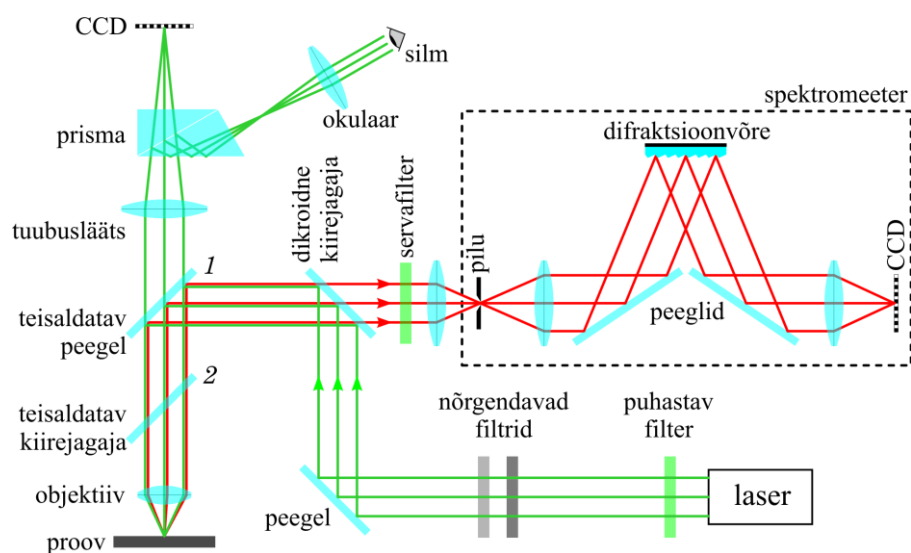
3.2 Optiliste mõõtmiste aparatuur

3.2.1 Kile paksuse optiline mõõtmine

Õhukeste kilede üheks oluliseks karakteristikuks on nende paksus, mida on võimalik mõõta kas otseste või kaudsete (nt optiliste) meetoditega. Viimasega on võimalik määrata ka optilisi parameetreid. Käesolevas töös kasutatakse spektrofotomeetrilist meetodit, mille käigus määratakse objekti läbilaskvusteguri sõltuvus lainepikkusest spektrofotomeetriga (Jasco V-570) ning saadud sõltuvusest leitakse kile paksus kahel meetodil. Esimese võimalusena lähendame katseandmeid mudeliga, mille puhul tuleb eeldada kile murdumisnäitaja ning neeldumisteguri sõltuvust lainepikkusest. Selle käigus varieeritakse mudeli kõiki tundmatuid parameetreid vähimruutude meetodil. Teise võimalusena kasutatakse nn mähisjoonte meetodit, mille puhul peab läbilaskvusspekter olema tihedalt moduleeritud interferentsi tõttu. Selles protsessis maksimume ja miinimume ühendava mähisjoonte saamiseks ühendasime vastavad punktid sirgetega. Edasi kasutati valemeid artiklist [23], kusjuures alusklaasi dispersiooniks kasutasime tabuleeritud andmeid BK7 optilise klaasi kohta.

3.2.2 Mikrospektromeetrilised mõõtmised

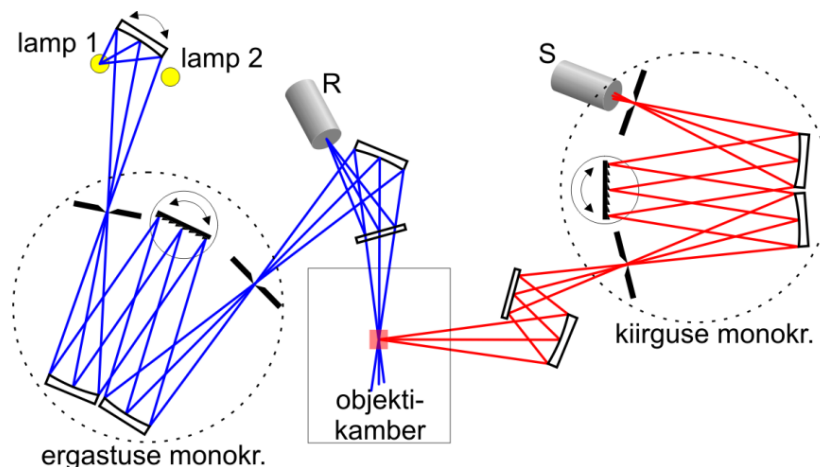
Ramani hajumist mõõdeti Renishaw inVia mikro-Raman spektromeetriga (spektraallahutus 2 cm^{-1}), rakendades ergastamiseks argoon-ioon laserit lainepikkusega 514 nm. Laserkiire fokusseerimiseks ning Raman-hajunud kiirguse kogumiseks kasutati 50x objektiivi. Raman-spektromeetrit kirjeldab joonis 3.



Joonis 3. Raman hajumise mõõtmiseks kasutatud mikrospektromeetri skeem [24].

3.2.3 Luminestsentsmõõtmised spektrofluorimeetriga

Objektide luminestsentsi kiirgus- ning ergastusspektreid mõõdeti spektrofluorimeetriga Horiba Jobin-Yvon Fluormax-4P. Selle ehitusest annab ülevaate joonis 4. Objekti ergastamiseks kasutatakse 150 W Xe-lampi. Kiirgust detekteeritakse fotoelektronkordistiga. Detektsiooniõlas kasutati kõrgpääsfiltrit ergastava kiirguse blokeerimiseks.



Joonis 4. Spektrofluorimeetri skeem [25]. Lampi 1 kasutatakse ergastusallikana spektrite registreerimisel, lamp 2 on mõeldud kustumiskineetika mõõtmiseks (antud töös ei kasutatud). Detektor R on fotodiood ning S on fotoelektronkordisti.

3.2.4 Pidevatoimelise UV laseriga kiiritamine

Materjalide modifitseerimiseks pidevas režiimis laseriga on harilikult vaja suuri kiiritustihedusi. Seda võib saavutada näiteks fokuseerides laserit läbi mikroskoobi objektiivi. Samuti parema termilise efekti saavutamiseks oleks vajalik, et laser neelduks aines tugevasti. Selle tõttu kasutame eelpool mainitud mikro-Raman seadet (joonisel 3), kus kiirgusallikana kasutati vesijahutusega argoon-laserit, mis genereeris UV lainepikkusel 364 nm maksimaalse võimsusega 50 mW. Laseri võimsust saab reguleerida voolumuutmise teel ning täiendavalt kasutades filtreid. Sellise optilise skeemiga on võimalik ühe laseriga sooritada kolme ülesannet: lasertöötlust, Raman- ning luminestsentspektri mõõtmist.

Eksperimenti käik oli järgmine. Madala võimsusega laserkiir (4 mW) fokuseeritakse läbi 50× objektiivi kilele. Süsteem mõõtis perioodiliselt Raman-spektrit intervalliga 10 s. Kuna enamus kiiritustiheduste puhul muutusi aines ei toimunud või tekkisid kahjustused, tuli otsida optimaalset kiiritustihedust laseri võimsust ettevaatlikult suurendades, kusjuures reaalselt tagasiside saamiseks kasutasime Raman-spektrit. Peale laserindutseeritud muutuste täheldamist laseri võimsust rohkem ei suurendatud ning kui edasisi muutuseid ei toimunud vähendati laseri võimsust tagasi 4 mW-ni ning registreeriti samas punktis luminestsents- ja Raman-spekter.

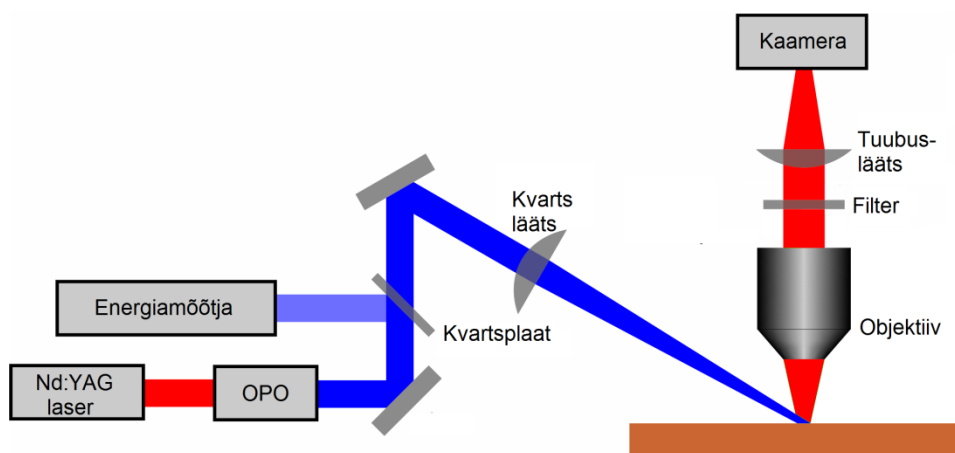
Objektile pealelangeva võimsuse hindamisel võeti arvesse optilise süsteemi läbilaskvust, mida mõõdeti fotodiodiga. Lisaks sellele on vaja teada laserkiire kiiritustiheduse profiili objektil. See profiil sõltub laseri efektiivse diameetri ning objektiivi apertuuri suhtest. Eeldame, et see suhe on väike, mille puhul kiiritustiheduse profiil objektil on Gaussi funktsioon, mille $1/e^2$ diameetrit saab hinnata järgmise valemiga [26]:

$$d = \frac{K\lambda}{NA}, \quad (1)$$

kus konstant K sõltub laseri diameetri ja objektiivi diameetri suhtest (täitefaktor), NA näitab objektiivi apertuurarvu. Kasutatud objektiivi NA väärtus oli 0,75. Kasutatud mudel polnud täpne, kuna kiire fookust polnud võimalik kontrollida silmaga, vaid registreeritava signaali tugevuse järgi, samuti täitefaktorit polnud täpselt teada, antud juhul eeldasime, et selle väärtus on ligikaudu 0,5, mille korral konstant K on 2,51 [26].

3.2.5 Impulsslaseriga kiiritamine

Võrreldes pidevatoimelise lasertöötusega on impulsslaseriga raske teostada spektrimõõtmisi, seepärast me pidime kiiritama suuremat ala, mis võimaldaks kiiritatud piirkonna visuaalset hilisemat ülesleidmist spektraalmõõtmise teostamiseks. Sellest tulenevalt koostati katseskeem joonisel 5, kus laser langes objektile kaldu. Lõõmutamist sooritatakse timmitava lainepikkusega impulsslaseriga Ekspla NT340-ga, kasutades selleks lainepikkust 266 ja 532 nm. Laserkiire impulsi energiat mõõdetakse töötusega samaaegselt, eraldades väikese osa kiirest kvartsplaadiga. Lasertöötuse visuaalset mõju objektile jälgitakse silmaga ning hiljem registreeritakse kaameraga. Hilisemalt kaardistatakse Raman-spekter liikudes üle töödeldud ala serva, kasutades selleks Renishaw inVia mikro-Raman spektromeetrit.



Joonis 5. Impulsslaseriga lõõmutamise skeem.

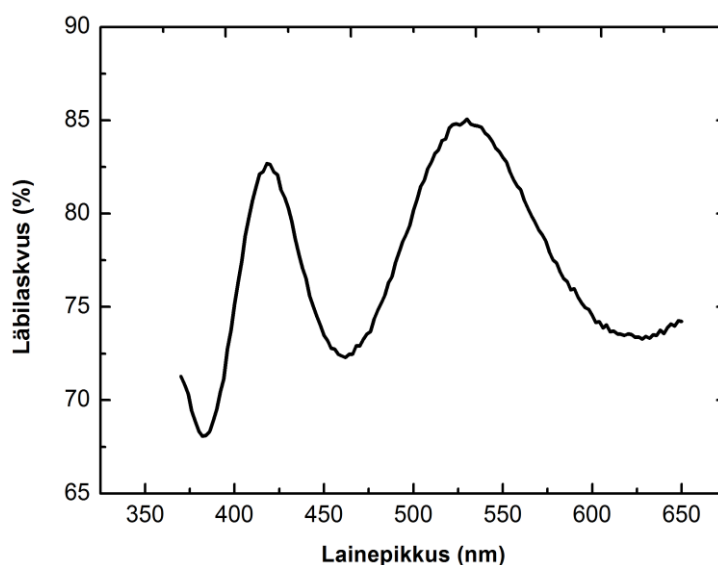
4 Mõõtmistulemused ja analüüs

4.1 Esmane optiline karakteriseerimine

4.1.1 Spektrofotomeetrilised mõõtmised

Ülevaate andmiseks kilede paksusest (d) ja murdumisnäitajatest (n), mõõdeti erineva kihtide arvuga lõõmutamata ning lõõmutatud objekte, milledeks olid B1L, B4, B4L ning B5L. Viimase objekti puhul kasutati õppeotstarbel mõlemat eelpool nimetatud meetodit, mille läbilaskvusspekter on välja toodu graafikul 1. Teiste kilede puhul sai rakendada ainult lähendamise meetodit, kuna nende puhul ei esinenud spektris süstemaatilist modulatsiooni. Kilepaksused ning murdumisnäitajad on välja toodud järgmises tabelis.

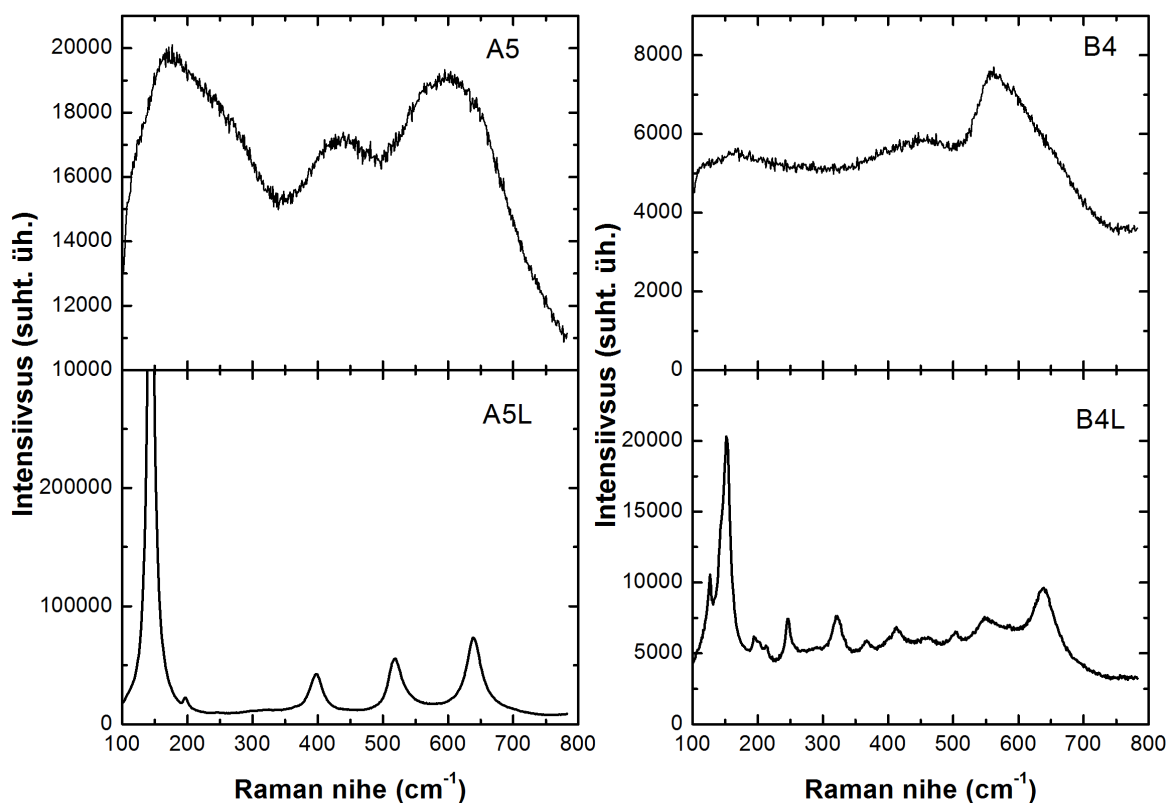
	Lähendamise meetod	
	n (589 nm)	d (nm)
B1L	1,08	331
B5L	1,91	412
Mähisjoonte meetod		
B5L	1,95	460
B4	1,74	410
B4L	1,93	367



Graafik 1. Objekti B5L läbilaskvusspekter.

4.1.2 Raman-mõõtmised

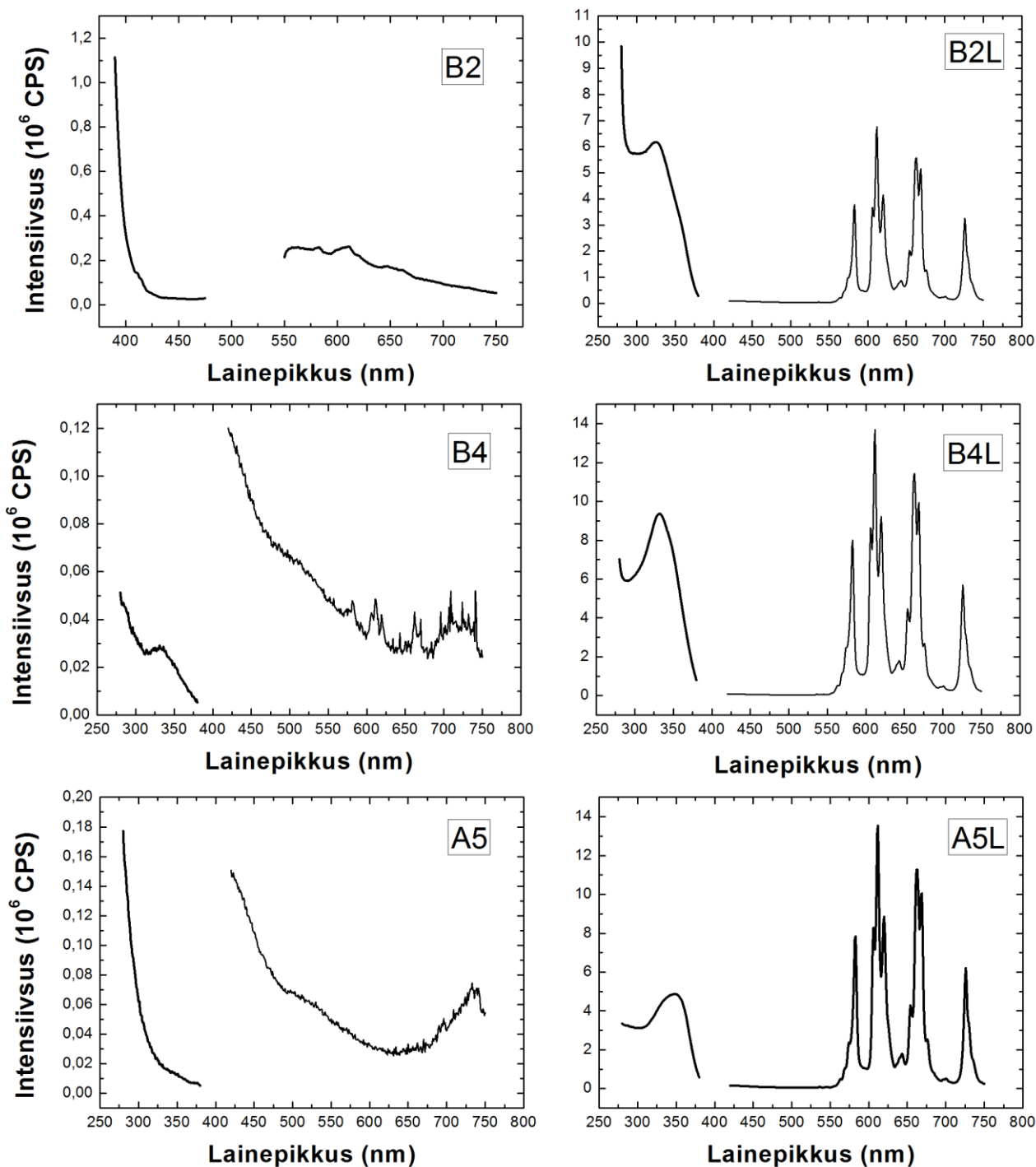
Faasi koostise hindamiseks viidi läbi Raman-mõõtmised. Mõõdetud objektide Raman-spektrid on välja toodud joonisel 6. Töötlemata objektidel kristallilisele faasile vastavaid Raman-piike ei leidunud, seega võib oletada, et tegemist valdavalt amorfse faasiga. Lõõmutatud objektidel esines valdavalt anataasi faas, samas esines objektil B4L, B5L ootamatult brokiidi faas. Need proovid erinesid teistest objektidest sellega, et neid oli peale igat katmist kuumutatud. On võimalik, et brokiidi faasi tingib võrdlemisi madala temperatuuriga kuumutamine.



Joonis 6. Raman-spektrid, ergastatud lainepikkusel 514 nm.

4.1.3 Spektrofluorimeetrilised mõõtmised

Spektrofluorimeetrilised mõõtmised sooritati kõikidel objektidel, kus mõõdeti nende luminesstentsi kiirgus- ja ergastusspektrid. Kuid välja toodi enam kasutatud kiled, mis on kujutatud joonisel 7. Lõõmutatud objektide puhul spektrist välja loetav peenstruktuur viitab peremeesaine faasile, milleks enamuse objektide korral oli anataas, kooskõlas Raman-mõõtmistega. Kuigi objektil B4L oli enamuses Raman-spektri järgi brokiidi faas, siis luminesstentsispektris erinevust ei olnud võrreldes anataasi faasiga. Selle võib tingida Sm^{3+} nõrk ergastumine brokiidis või lisandi koondumine anataasi faasi. Ergastusspektris on täheldatav Sm^{3+} tugev ergastumine UV alas, mis viitab TiO_2 tugevale neeldumisele ning energia ülekandumisele luminesstentsitsentritele.

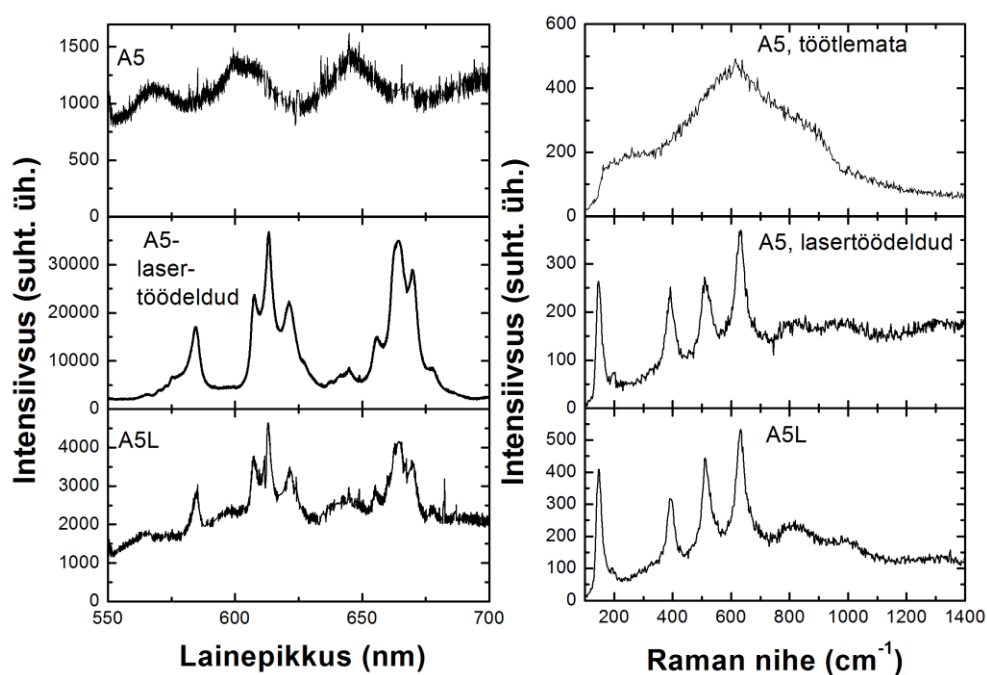


Joonis 7. Lõõmutatud ning lõõmutamata objektide ergastus- ning kiirgusspektrid. UV alas on ergastusspekter ($\lambda_{\text{det}}=610$ nm) ning nähtavas alas kiirgusspekter ($\lambda_{\text{erg}}=350$ nm).

4.2 Pideva laseriga töötlemine

Optilistes spektrites jälgitavaid muutusi õnnestus jälgida ainult viskoossematel objektidel (seeria A). Tõenäoliselt nende kilede paksus oli suurem, kuigi selle mõõtmine polnud võimalik aluse ebaühtlase katmise tõttu. Kiiritustiheduseks, kus toimusid spektroskoopiliselt registreeritavad muutused, saadi orienteeruvalt $6,5 \times 10^5$ W/cm² arvestades, et fookusseeritud kiire $1/e^2$ diameetriks on valemi 1 põhjal 1,1 μ m. Sellise kiiritustiheduse puhul toimus Raman-spektris detekteeritav kristalli-

seerumine anataasi faasiks ligikaudu 10 sekundi jooksul. Töötamise mõju pidevlaseriga ning selle võrdlust lõõmutamata ning ahjuslõõmutatuga on kujutatud joonisel 8. Kuigi Raman-spekter jääb ahjuslõõmutatud ja lasertöödeldud objektidel samaks, erinevad nende luminesentsspektris olevate piikide intensiivsused ligikaudu 10 korda. Seda võib seletada asjaoluga, et UV laser aitab hea stõhhiomeetriaga kristalli moodustamisele, kus hapniku vakantside kontsentratsioon on väike ning sellest tulenevalt on Sm^{3+} efektiivsus kõrge [27].

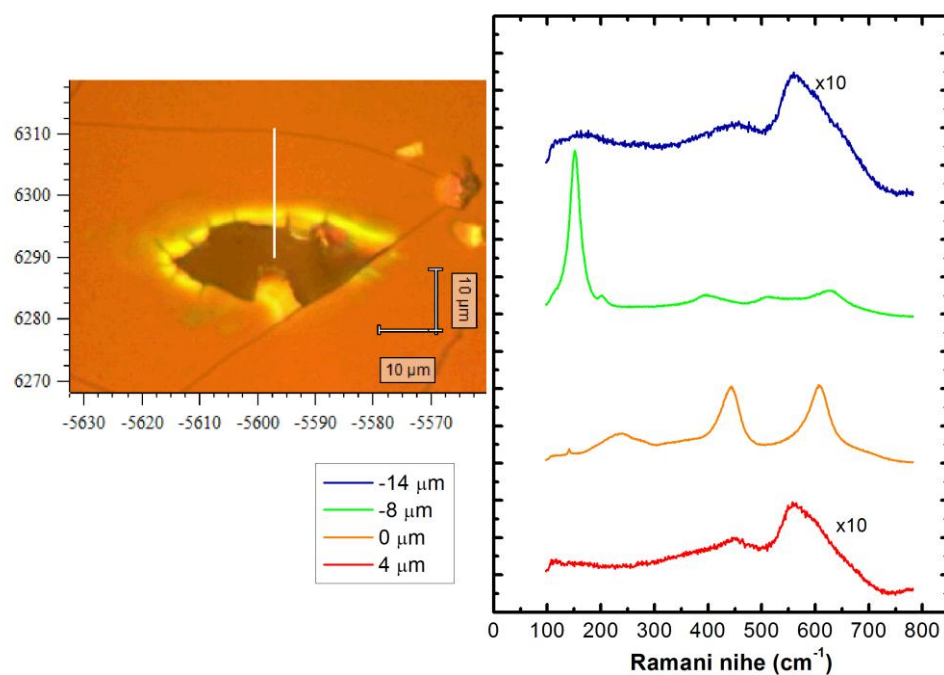


Joonis 8. Lõõmutamata, ahjus- ja lasertõõmutatud objektide Raman- ja luminesentsspektrid. Kõik spektrid ergastatud lainepikkusel 364 nm.

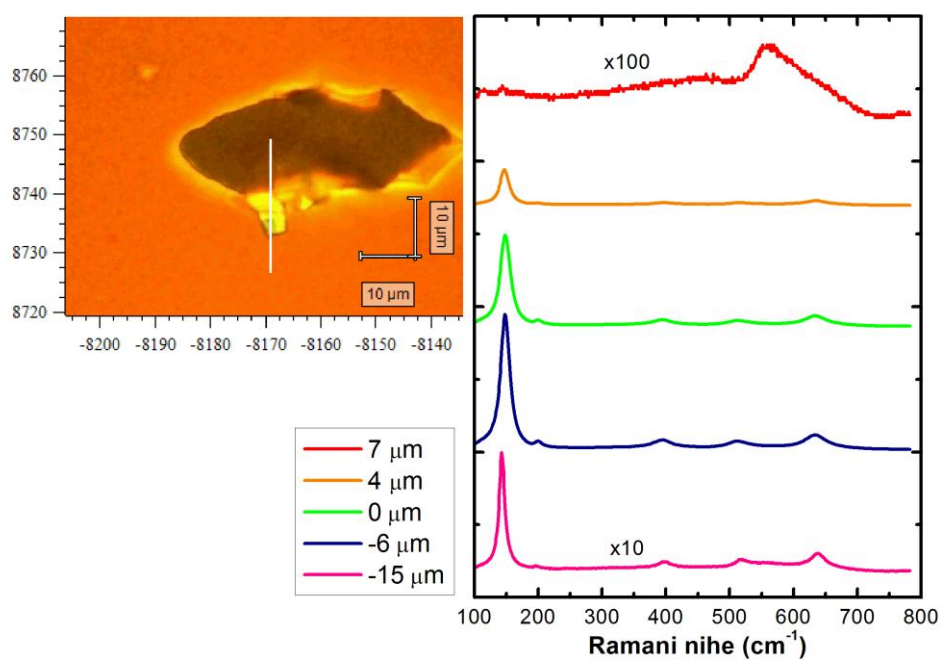
4.3 Impulsslaseriga töötlemine

Töödeldi objekte B2 ja B2L erinevates punktides nii erineva ajaga kui ka energiatihedusega, mille tulemuseks olid ligilähedaselt elliptilise kujuga kahjustatud alad. Selle kahjustatud ala suurus oli väiksem kui fokusseeritud lasertäpi karakterne diameeter ning energiatihedus on vähenenud kahjustatud piirkonna servani ainult 20–30%. Ainult mõningate kiiritatu alade piiridel õnnestus näha Raman-spektri muutust. B2 puhul täheldati muutusi alas, kus töödeldi 90 sekundi jooksul (1800 laserpulssi) energiatihedusega $\sim 0,5 \text{ mJ/cm}^2$ (joonis 9). Liikudes Raman-spektri mõõtmisel kiiritatud ala tsentri suunas, täheldati esmalt TiO_2 amorfse faasi üleminekut anataasiks, seejärel rutiiliks ning kiiritustiheduse kasvades tagasi esialgsesse olekusse. Kohad, kus on Raman-spektri järgi aine tugevasti kristalliseerunud, omavad selget optilist kontrasti ja on värvunud kollaseks.

B2L objektil oli töötlemine energiatihedusega $\sim 0,7 \text{ mJ/cm}^2$ sama aja jooksul (joonis 10). Tehes eelnevaga analoogset mõõtmist ei õnnestunud näidata rutiili faasi tekkimist, kuid see eest täheldati anataasi faasi olulist paranemist.



Joonis 9. Objekti B2 Raman-spekter kaardistatud üle töödeldud ala, $\lambda=514$ nm.



Joonis 10. Objekti B2L Raman-spekter kaardistatud üle töödeldud ala, $\lambda=514$ nm.

Kokkuvõte

TiO₂ ÕHUKESTE KILEDE LASERTÖÖTLUS JA SPEKTROSKOOPILISED UURINGUD

Timo Tolmuski bakalaureusetöö füüsika erialal

Antud töö peamine eesmärk oli karakteriseerida nii pidev- kui ka impulsslaseri töötamise mõju luminesentsilisandiga (Sm³⁺) TiO₂ õhukestele kiledele. Komplekteeriti katseseadmed kilede lasertöötamiseks ja selle mõju jälgimiseks. Töötamise mõju detekteeriti nii visuaalselt, Raman-hajumises kui ka lisandi luminesentskiirguses.

TiO₂:Sm³⁺ prepareeriti sool-geel meetodil õhukeste (~400 nm) kiledena klaasalusele, varieerides kihtide arvu ning sooli viskoossust. Osad saadud kiledest lõõmutati ahjus temperatuuril 500 °C, mille tulemusena enamik kilesid kristalliseerus anataasi faasi. Huvipakkuvana esines aga mõningate kilede puhul valdavalt haruldase brokiidi faasi tekkimine, mille põhjuseks võib olla korduvkatmistest vahepealne kuumutamine madalal temperatuuril.

Töö originaalseks põhitulemuseks võib pidada potentsiaalselt kontrollitava faasi- ja luminesentsmuutuste esilekutsumist teatud amorfsete TiO₂:Sm³⁺ kilede punktkiirgamisel pideva UV (364 nm) laseriga. Täheldati amorfse TiO₂ üleminekut anataasi faasi alates kiiritustihedusest $6,5 \times 10^5 \text{ W/cm}^2$. Laserlõõmutamisega kaasnes ka luminesentskiirguse oluline paranemine: võrreldes ahjuslõõmutatud kiledega oli lisandikiirgus ~10 korda intensiivsem. Selle võib tingida asjaolu, et UV lasertöötamisega ei teki aines nii palju hapniku vakantse ja seeläbi on lisandikiirguse efektiivsus kõrgem.

UV (266 nm) impulsslaseriga töötlemisel täheldati visuaalseid kahjustusi (sh pragunemist) juba võrdlemisi väikestel energiatihedustel ~0,5 mJ/cm², mis võis olla tingitud lokaalse hetkkuumutusega kaasnevatest suurtest sisepingetest. Skaneerides Raman-spektrit üle töödeldud ala perimeetri, täheldati faasimuutust esmalt amorfsest anataasiks, seejärel rutiiliks ja suurima kiirgusega alas jällegi amorfseks. Eellõõmutatud kilede samasugusel lasertöötlemisel oli võimalik saavutada anataasi faasi paranemine.

Summary

LASER TREATMENT AND SPECTROSCOPIC STUDIES OF TiO₂ THIN FILMS

Bachelor Thesis by Timo Tolmusk

The main aim of this work was to characterize the impact of a continuous wave and pulsed laser treatment on TiO₂ thin films doped with luminescent impurities (Sm³⁺). The experimental setups for carrying out laser treatment of films and for observing its influence were assembled. The impact of laser treatment was detected by Raman-scattering, luminescence of impurity and also by observing the effects visually.

TiO₂:Sm³⁺ thin films (~400 nm) were prepared on glass substrates by sol-gel method, by varying the number of layers and the viscosity of the sol. Some of the samples were conventionally annealed at the temperature of 500 °C and as a result most of them crystallized in anatase phase. Interestingly, in the case of some films the uncommon brookite phase formed, which may be caused by moderate heating applied between coatings.

The main original result of this work is demonstrating potentially controlled phase and luminescence changes induced by focused UV (364 nm) laser treatment of some amorphous TiO₂:Sm³⁺ films. Crystallization into anatase phase was observed with irradiance threshold 6.5×10^5 W/cm². Laser annealing also significantly improved the impurity luminescence: the emission was ~10 times more intense compared to conventionally annealed sample. This may be caused by a reduced rate of oxygen vacancy formation during annealing with UV laser and therefore the efficiency of impurity emission is higher.

Annealing with UV pulsed laser caused visible damage already at relatively low energy densities of ~0.5 mJ/cm², which may be caused by mechanical stresses induced by instantaneous local heating. Mapping of the Raman spectrum over the perimeter of damaged area revealed phase transition firstly from amorphous to anatase phase, then to rutile phase and finally back to amorphous. Similar laser treatment of pre-annealed samples showed an improvement of anatase phase.

Viited

1. P. Schaaf, *Laser Processing of Materials*, (Springer, London, 2010)
2. K. Thyagarajan, A. Ghatak, *Lasers: Fundamentals and Applications, Second edition* (Springer, London, 2010)
3. H. Moustroph, M. Stollenwerk, V. Bressau, „Current Developments in Optical Data Storage with Organic Dyes,“ *Angew. Chem. Int. Ed. Rep.* 45, 2016-2035 (2006)
4. B. M. Lunt, R. Sydenham, F. Zhang, M. R. Linford, „Digital Data Preservation: The Millennium CD and Graceful Degradation,“ (2007) http://fht.byu.edu/prev_workshops/workshop07/papers/3/Digital-Preservation.pdf.
5. V. Kiisk, M. Šavel, V. Reedo, A. Lukner, I. Sildos, „Anatase-to-rutile phase transition of samarium-doped TiO₂ powder detected via the luminescence of Sm³⁺,“ *Phys. Proc.* 2, 527–538 (2009)
6. J. Zhang, „Annealing of Sol-Gel derived metal-oxide thin films by a UV laser pulse train,“ *Proc. of SPIE* 8243, 277-786 (2012)
7. B. C. Stuart, M. D. Feit, S. Herman, A. M. Rubenchik, B. W. Shore, M. D. Perry, „Nanosecond-to-femtosecond laser-induced breakdown in dielectrics,“ *Phys. Rev. B* 53, 1749-1761 (1996)
8. J.A. Van Vechten, R. Tsu, „Nonthermal pulsed laser annealing of Si; plasma annealing,“ *Phys Letter A* 74, 422–426 (1979)
9. E. R. Meinders, A. V. Mijiritskii, L. Van Pieterse, *Optical Data Storage, Phase-change Media and Recording* (Springer, Netherlands, 2006)
10. C. R. Ronda, *Luminescence: From Theory To Applications* (WILEY-VCH, Germany, 2008)
11. A. Ródenas, D. Jaque, C. Molpeceres, S. Lauzurica, J. L. Ocaña, G. A. Torchia, F. Agulló-Rueda, „Ultraviolet nanosecond laser-assisted micro-modifications in lithium niobate monitored by Nd³⁺ luminescence,“ *Appl. Phys. A* 87, 87-90 (2007)
12. C. Goyes, M. Ferrari, C. Armellini, A. Chiasera, Y. Jestin, G. C. Righini, F. Fonthal, E. Solarte, „CO₂ laser annealing on erbium-activated glass–ceramic waveguides for photonics,“ *Opt. Mat. Rep.* 31, 1310–1314 (2008)
13. P. A. Atanasov, S. V. Gateva, L. A. Avramov, A. A. Serafetinides, „Pulsed Laser Annealing of Ion Implanted Insulators,“ *Laser Phys. and Appl.* 5830, 31-39 (2005)

14. Y.F. Joya, Z. Liu, „Formation of ultraviolet laser-annealed mesoporous anatase films by a sol-gel process,“ *Scripta Materialia Rep.* 60, 467-470 (2009)
15. A. P. del Pino, P. Serra, J. L. Morenza, „Oxidation of titanium through Nd:YAG laser irradiation,“ *Appl. Surf. Sci.* 647, 887-890 (2002)
16. J. Yao, Z. Fan, Y. Jin, Y. Zhao, H. He, J. Shao, „Investigation of damage threshold to TiO₂ coatings at different laser wavelength and pulse duration,“ *Thin Solid Films* 516, 1237-1241 (2008)
17. N. Crespo-Monteiro, N. Destouches, L. Saviot, S. Reynaud, T. Epicier, E. Gamet, L. Bois, A. Boukenter, „One-Step Microstructuring of TiO₂ and Ag-TiO₂ Films by Continuous Wave Laser Processing in the UV and Visible Ranges,“ *The Jour. of Phys. Chem. C* 116, 26857–26864 (2012)
18. M. Suzana, P. Francisco, V. R. Mastelaro, „Inhibition of the Anatase Rutile Phase Transformation with Addition of CeO₂ to CuO-TiO₂ System: Raman Spectroscopy, X-ray Diffraction, and Textural Studies,“ *Chem. Mater.* 14, 2514-2518 (2002)
19. T. Ohsaka, F. Izumi, Y. Fujikij, „Raman spectrum of anatase, TiO₂,“ *J. Raman Spect.* 7, 321-324 (1978)
20. G. B. Haxel, J. B. Hedrick, G. J. Orris, P. H. Stauffer, J. W. Hendley, *Rare Earth Elements—Critical Resources for High Technology*,“ (2002) <http://pubs.usgs.gov/fs/2002/fs087-02/fs087-02.pdf>.
21. F. Jing, S. Harako, S. Komuro, X. Zhao, „Luminescence properties of Sm³⁺-doped TiO₂ thin films prepared by laser ablation,“ *Jour. of Phys. D: Appl. Phys* 42 ,0022-3727 (2009)
22. A. C. Pierre, *Intoduction to Sol-Gel Processing* (Kluwer academic publishers, Dordrecht, 2002)
23. R. Swanepoel, „Determination of thickness and optical constants of amorphous silicon,“ *Jour. of Phys. E: Scient. Instr.* 16, 1214–1222 (1983)
24. V. Kiisk, M. Rähn, M. Pärs, „Kristallifaasi määramine kombinatsioonhajumise spektrist,“ (2012) <http://www.physic.ut.ee/~kiisk/Prax3.pdf>.
25. V. Kiisk, „Luminofooride uurimine spektrofluorimeetri abil,“ (2013) <http://www.physic.ut.ee/~kiisk/Prax1.pdf>.
26. R. E. Fischer, B. Tadic-Galeb, P. R. Yoder, *Optical System Design* (The McGraw-Hill Companies, London, 2008)

27. V. Reedo, S. Lange, V. Kiisk, A. Lukner, T. Tätte, I. Sildos, „Influence of ambient gas on the photoluminescence of sol-gel derived $\text{TiO}_2\text{:Sm}^{3+}$ films,“ Proc. of SPIE 5946, 0277-786 (2005)

Tänuavaldused

Suured tänusoovid Füüsika Instituudi Laserspektroskoopia laborile, eriti juhendajale Valter Kiisale. Samuti soovin tänada veel Kathriin Utti katseobjektide valmistamise juhendamisel ja kaasaaitamisel ning Ilmo Sildost kasulike nõuannete ja toetuse eest.

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina Timo Tolmusk
(sünnikuupäev: 15.10.90)

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose „TiO₂ õhukeste kilede lasertöötlus ja spektroskoopilised uuringud“

mille juhendaja on Valter Kiisk

- 1.1.reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;
- 1.2.üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.
2. olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus, **29.05.2013**